

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (US 710)



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 42 16 150 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁵:
C 22 C 45/00

⑳ Aktenzeichen: P 42 16 150.9
㉔ Anmeldetag: 15. 5. 92
㉕ Offenlegungstag: 19. 11. 92

DE 42 16 150 A 1

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1
15.05.91 JP 3-138575

⑦1 Anmelder:
Hashimoto, Koji, Sendai, Miyagi, JP; Yoshida Kogyo
K.K., Tokio/Tokyo, JP

⑦4 Vertreter:
Zimmermann, H., Dipl.-Ing.; Graf von Wengersky, A.,
Dipl.-Ing.; Kraus, J., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.,
Pat.-Anwälte, 8000 München

⑦2 Erfinder:
Hashimoto, Koji, Sendai, Miyagi, JP; Yoshioka,
Hideaki, Kurobe, Toyama, JP; Kawashima, Asahi,
Sendai, Miyagi, JP

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Hochkorrosionsfeste amorphe Legierungen

⑤7 Die Erfindung betrifft amorphe Legierungen mit einem
Gehalt von 30 bis 75 Atom-% Cr, wobei der Rest im
wesentlichen ein aus der aus Ti und Zr bestehenden Gruppe
ausgewähltes Element ist, sowie durch die allgemeine
Formel:



wiedergegebene Legierungen, worin X wenigstens ein aus
der aus Ti und Zr bestehenden Gruppe ausgewähltes
Element ist, M wenigstens ein aus der aus Mg, Al, Fe, Co, Ni,
Cu, Mo und W bestehenden Gruppe ausgewähltes Element
ist, und a, b und c in Atom-% entsprechen:

$a > 20$, $20 \leq b \leq 75$, $0 < c \leq 20$ und $a + b + c = 100$.

Die Legierungen besitzen ausgezeichnete Korrosionsfestig-
keit und Abnutzungsfestigkeit, bilden einen stabilen Schutz-
film und sind spontan passiv, selbst in korrodierender
Umgebung wie schwach oxidierender, hochkorrodierender
HCl-Lösung, welche Chlorionen enthält.

DE 42 16 150 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue amorphe Legierungen, welche ausgezeichnete Eigenschaften wie hohe Korrosionsfestigkeit und Verschleißfestigkeit aufweisen und auf zahlreichen technischen und zivilen Gebieten, insbesondere in chemischen Anlagen, Verwendung finden können.

Eine Vielzahl von amorphen Legierungen wurden in den letzten Jahren beschrieben, welche ausgezeichnete Korrosionsfestigkeit aufweisen, die von kristallinen Legierungen nicht erreicht werden kann. Diese amorphen Legierungen können grob in zwei Arten eingeteilt werden, wobei eine Art Metall-Halbmetail-amorphe Legierungen und die andere Art Metall-Metall-amorphe Legierungen sind. Die erstgenannten gehören zu den Legierungssystemen, welche Cr als ein Korrosionsfestigkeits bewirkendes Element, ein oder mehrere Übergangsmetalle wie Fe, Ni und Co als Hauptelemente und 15 bis 20 Atom-% eines Halbmetalls wie P oder C als ein Element zur Amorphisierung der Legierungen enthalten. Die letztgenannten sind Legierungen, zusammengesetzt aus einem oder mehreren Elementen der Gruppen IVA und Va des Periodensystems als für die Korrosionsfestigkeit wirksame Elemente wie Ti, Zr, Nb und/oder Ta, in Kombination mit Ni (Gruppe VIII) oder Cu (Gruppe Ib).

Aus diesen Beispielen ist ersichtlich, daß bislang beschriebene hochkorrosionsfeste amorphe Legierungen die Zugabe eines Halbmetalls erfordern, falls Cr enthalten ist. Wenn Metall-Metall-Legierungen Ti enthalten, war die Realisierung einer hohen Korrosionsfestigkeit nur durch Kombination von Elementen möglich, welche zu Gruppen gehören, die weit voneinander entfernt im Periodensystem vorliegen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von Legierungen, die aus Ti oder Zr und Cr zusammengesetzt sind, und von Legierungen, die aus den zuerst genannten Legierungen mit einem oder mehreren zusätzlichen, durch M wiedergegebenen Elementen (wenigstens ein Element ausgewählt aus der aus Mg, Al, Fe, Co, Ni, Cu, Mo und W bestehenden Gruppe) zusammengesetzt sind, nicht als chemisch heterogene kristalline Legierungen, sondern als homogene amorphe Legierungen mit hoher Korrosionsfestigkeit und hoher Verschleißfestigkeit.

Eine Legierung ist im allgemeinen im festen Zustand kristallin. Wenn die Zusammensetzung einer Legierung beschränkt ist und eine Methode, welche keine weitreichende Regelmäßigkeit in der Atomanordnung entwickelt, im Verlauf der Bildung eines Feststoffes angewandt wird, beispielsweise wenn die Legierung einer Superabschreckverfestigung aus geschmolzenem Zustand unterworfen wird, wird eine amorphe Struktur, die keine kristalline Struktur aufweist und einer Flüssigkeit ähnelt, erhalten. Eine solche Legierung wird eine "amorphe Legierung" genannt. Eine amorphe Legierung ist eine homogene Einphasenlegierung in Form einer übersättigten festen Lösung in zahlreichen Fällen und besitzt eine wesentlich höhere Festigkeit als die konventionell verwendeten Metalle und zeigt, in Abhängigkeit von ihrer Zusammensetzung, verschiedene Eigenschaften, welche durch überaus hohe Korrosionsfestigkeit angeführt werden.

Es wurden umfangreiche Untersuchungen hinsichtlich der Eigenschaften von bislang nicht beschriebenen amorphen Legierungen durchgeführt. Hierbei wurde bereits gefunden, daß ein oder mehrere Elemente der

Gruppen IVA und/oder Va wie Ti, Zr, Ta und/oder Nb mit Al oder Cu in einer amorphen Legierung unter Verwendung der Sputtertechnik, bei welcher kein Schmelzen erforderlich ist, im Verlauf der Bildung der Legierung kombiniert werden können und daß die erhaltene Legierung ausgezeichnete Korrosionsfestigkeit besitzt. Einige dieser Legierungen wurden bereits in den japanischen Patentanmeldungen 63-51 567, 63-51 568 und 63-2 60 020 vorgeschlagen. Die japanische Patentanmeldung 63-2 60 020 betrifft die folgenden beiden erfinderischen Ausführungsformen.

1) Eine hochkorrosionsfeste amorphe Aluminiumlegierung, welche 25 bis 60 Atom-% Ti umfaßt und wobei der Rest im wesentlichen Al ist.

2) Eine hochkorrosionsfeste amorphe Aluminiumlegierung, welche 25 bis 60 Atom-% als Gesamtmenge von einem oder mehreren der Elemente Mo, W, Ta und Nb und Ti umfaßt, wobei der Gehalt von einem oder mehreren der Elemente Mo, W, Ta und Nb nicht mehr als 5 Atom-% ausmacht und der Rest im wesentlichen Al ist.

Es wurde weiterhin bereits gefunden, daß Al ebenfalls eine amorphe Legierung zusammen mit Zr bei Anwendung einer Sputtertechnik bilden kann, daß eine Zr und Ti enthaltende Al-Legierung als eine homogene amorphe Legierung erhalten werden kann, daß eine Zr als Hauptlegierungselement in Kombination mit einem Metall mit hohem Schmelzpunkt wie Mo, W, Ta oder Nb enthaltende Legierung als eine amorphe Legierung hergestellt werden kann, und daß alle diese Legierungen hochkorrosionsfeste amorphe Legierungen sind, welche einen stabilen Schutzfilm sogar in einer stark korrodierenden Umgebung wie Chlorwasserstoffsäure oder einer Chlorionen enthaltenden Lösung bilden können und daß sie daher spontan passiv sein können. Aufgrund dieser Ergebnisse wurde die japanische Patentanmeldung 1-1 01 768 eingereicht. Die japanische Patentanmeldung 1-1 01 768 betrifft die folgenden drei erfinderischen Ausführungsformen.

1) Eine amorphe Aluminiumlegierung, umfassend 10 bis 75 Atom-% Zr, wobei der Rest im wesentlichen Al ist.

2) Eine hochkorrosionsfeste amorphe Aluminiumlegierung, umfassend 10 bis 75 Atom-% insgesamt an Zr und Ti, wobei der Gehalt an Zr nicht weniger als 5 Atom-% beträgt und der Rest im wesentlichen Al ist.

3) Eine hochkorrosionsfeste amorphe Aluminiumlegierung, umfassend 10 bis 75 Atom-% insgesamt von einem oder mehreren der Elemente Mo, W, Ta und Nb und Zr, wobei der Gehalt von einem oder mehreren der Elemente Mo, W, Ta und Nb weniger als 5 Atom-% beträgt, und der Rest im wesentlichen Al ist.

Die zuvor beschriebenen amorphen Legierungen bestehen alle aus Al, das eine geringere Korrosionsfestigkeit aufweist, sowie Ti und Zr, welche beide zu hoher Korrosionsfestigkeit beitragen. Noch bessere Eigenschaften könnten erwartet werden, falls eine amorphe Legierung bereitgestellt werden könnte, welche eine Kombination von Elementen mit ausgezeichneter Korrosionsfestigkeit umfassen würden.

Ti und Zr zeigen ausgezeichnete Korrosionsfestigkeit in einer neutralen Umgebung und ebenso in einer oxi-

dierenden Umgebung. Ti zeigt seine Wirksamkeit bei der Verbesserung der Lochfraß-Korrosionsfestigkeit, insbesondere einer Umgebung, wo Chlorionen enthalten sind. Andererseits ist es bekannt, daß Cr, wenn es in einem amorphen Zustand vorliegt, ausgezeichnete Korrosionsfestigkeit selbst in einer nur schwach oxidierenden Umgebung wie Chlorwasserstoffsäure oder Salzsäure zeigt. Ein Erfolg bei der Bildung einer amorphen Legierung anstelle einer chemisch heterogenen kristallinen Legierung aus diesen Elementen mit solch ausgezeichnete Korrosionsfestigkeit ließe erwarten, daß eine große Vielzahl von Anwendungsmöglichkeiten einer neuen korrosionsfesten Legierung mit Eignung für zahlreiche Umgebungen sichergestellt würde.

Jedoch gehören Ti oder Zr und Cr zur Gruppe IVa bzw. Gruppe VIa und stehen daher dicht beieinander. Ihre Bildung zu einer amorphen Legierung wurde bislang als schwierig selbst bei Zugabe eines Halbmetalls angesehen, wobei nichts über das Metall-Metall-System ausgesagt wird.

Aufgabe der Erfindung ist daher die Überwindung der zuvor beschriebenen Schwierigkeit unter Bereitstellung einer amorphen Legierung, zusammengesetzt aus Ti oder Zr und Cr wie auch einer amorphen Legierung, zusammengesetzt aus den vorgenannten Elementen der amorphen Legierung und einem oder mehreren hierzu zugesetzten unterschiedlichen metallischen Elementen.

Es wurden nun Forschungen zur Untersuchung von amorphen Legierungen durchgeführt, welche aus Elementen zusammengesetzt sind, die beide ausgezeichnete Korrosionsfestigkeit besitzen. Hierbei wurde gefunden, daß es mit der Sputtertechnik möglich ist, die zuvor genannte amorphe Legierung aus Ti oder Zr und Cr, welche bekannterweise korrosionsfeste Elemente sind, herzustellen, und daß weiterhin der die amorphe Phase bildende Bereich durch die Zugabe von nicht mehr als 20 Atom-% von einem oder mehreren der Elemente Mg, Al, Fe, Co, Ni, Cu, Mo und W zu der Legierung verbreitert wird. Ebenfalls wurde gefunden, daß alle diese amorphen Legierungen hochkorrosionsfeste amorphe Legierungen sind, welche einen selbst in einer Chlorwasserstoffsäure bzw. Salzsäure oder Chlorionen enthaltenden Umgebung einen stabilen Schutzfilm bilden und daher spontan passiv sein können.

Die Lösung der zuvor beschriebenen Aufgabe besteht daher in:

- 1) einer hochkorrosionsfesten amorphen Legierung, umfassend 30 bis 75 Atom-% Cr, wobei der Rest im wesentlichen wenigstens ein aus der aus Ti und Zr bestehenden Gruppe ausgewähltes Element ist,
- 2) einer hochkorrosionsfesten amorphen Legierung, wiedergegeben durch die folgende Formel:



worin X wenigstens ein aus der aus Ti und Zr bestehenden Gruppe ausgewähltes Element ist; M wenigstens ein aus der aus Mg, Al, Fe, Co, Ni, Cu, Mo und W bestehenden Gruppe ausgewähltes Element ist; und a, b und c in Atom-% sind:

$$\begin{aligned} a &> 20, \\ 20 &\leq b \leq 75, \\ 0 &\leq c \leq 20 \text{ und} \\ a + b + c &= 100. \end{aligned}$$

Die Erfindung wird unter Bezugnahme auf die Zeichnung näher erläutert; in der Zeichnung sind:

Fig. 1 eine schematische Darstellung, welche ein Beispiel einer Sputterapparatur zur Herstellung einer amorphen Legierung gemäß der Erfindung zeigt;

Fig. 2 eine schematische Darstellung, welche ein anderes Beispiel einer solchen Sputterapparatur zeigt;

Fig. 3 eine diagrammartige Darstellung, welche die Ergebnisse einer Röntgenbeugungsanalyse wiedergibt;

Fig. 4 eine diagrammartige Darstellung, welche die Polarisationskurven von amorphen Legierungen und metallischem Titan zeigt;

Fig. 5 eine diagrammartige Darstellung, welche die Polarisationskurve von amorphem Ti-75Cr wiedergibt;

Fig. 6 eine diagrammartige Darstellung, welche die Polarisationskurve von amorphem Ti-40Cr-15Cu wiedergibt.

Im folgenden werden bevorzugte Ausführungsformen näher erläutert.

Sputtering oder Zerstäuben ist eine Arbeitsweise zur Bildung einer amorphen Legierung. Eine amorphe Legierung wird unter Verwendung eines durch Sintern oder Gießen hergestellten Targets, welches die gleiche durchschnittliche Zusammensetzung wie die herzustellende amorphe Legierung besitzt und aus zahlreichen kristallinen Phasen anstelle einer Einzelphase gebildet wird, oder durch Verwendung eines Targets mit einem Element, welches zulegiert werden soll und auf einem aus einem Hauptbestandteil der herzustellenden amorphen Legierung bestehenden Metallblech angeordnet oder hierin eingebettet ist, gebildet.

Die vorliegende Erfindung wurde entweder unter Anwendung oder Verbesserung der zuvor beschriebenen Technik vervollständigt. Mittels einer Sputtertechnik unter Verwendung eines aus einem Ti-Blech oder Zr-Blech hergestellten Targets mit hierauf angeordnetem oder hierin eingebettetem Cr, einem aus einem Ti-Blech bestehenden Target mit hierauf angeordnetem oder hierin eingebettetem Cr und Zr oder einem aus einem Ti-Blech oder Zr-Blech bestehenden Target und hierauf angeordnet oder hierin eingebettet Cr und wenigstens einem durch M wiedergegebenen Element (wenigstens ein Element, ausgewählt aus der aus Mg, Al, Fe, Co, Ni, Cu, Mo und W bestehenden Gruppe) kann eine amorphe Legierung mit vorbestimmter Zusammensetzung erhalten werden. Um irgendwelche örtliche Heterogenität in der so gebildeten amorphen Legierung zu vermeiden, ist es vorteilhaft, wie dies in Fig. 1 beispielhaft gezeigt ist, ein Vielfachsubstrat 2 um eine Zentralwelle 1 in einer Sputterkammer 6 rotieren zu lassen und ebenfalls die Substrate selbst um ihre Achse 7 rotieren zu lassen. Weiterhin ist es zur Modifizierung der Zusammensetzung der erhaltenen amorphen Legierung in einem breiten Bereich möglich, wie dies in Fig. 2 beispielhaft dargestellt ist, als Target 4 ein Ti-Blech mit hierin eingebettetem Cr und als ein weiteres Target 5 ein Zr-Blech 5 mit einem oder mehreren Metallen, welche durch M wiedergegeben werden und hierin eingebettet sind, zu verwenden, wobei die zwei Targets schräg zueinander angeordnet sind und das Substrat 2 in der Nähe eines Kreuzungspunktes der senkrechten Verlängerungen von den beiden Targets anzuordnen und dann diese zwei Targets zur gleichen Zeit zu zerstäuben, wobei die Ausgangsleistungen ihrer jeweiligen Energieversorgungen gesteuert werden. Verschiedene hochkorrosionsfeste amorphe Legierungen, wie sie zuvor beschrieben wurden, können ebenfalls durch Kombination verschiedener Targets und Arbeitsweisen hergestellt werden,

beispielsweise unter Verwendung eines gesinterten Targets mit zuvor anteilmäßig zugesetzten einzelnen Elementen als Target, um eine gewünschte Legierungszusammensetzung zu erhalten.

Eine Legierung mit einer Zusammensetzung, wie sie erfindungsgemäß spezifiziert ist und wobei die Legierung durch Sputtern hergestellt wurde, ist eine amorphe Einphasenlegierung, in welcher die einzelnen Elemente gleichmäßig unter Bildung einer homogenen festen Lösung verteilt sind. Ein extrem homogener Schutzfilm, der eine hohe Korrosionsfestigkeit sicherstellen kann, wird auf der amorphen Legierung gemäß der Erfindung, d. h. der homogenen festen Lösung, ausgebildet.

In einer hochkorrodierenden Umgebung von schwach oxidierender Salzsäure oder einer Chlorionen enthaltenden Lösung besteht bei einer kristallinen Legierung die potentielle Gefahr, daß — aufgrund ihrer Heterogenität — ihr passiver Film oft an einer Schwachstelle gebrochen wird, wobei seine Korrosionsfestigkeit beeinträchtigt wird. Zur Verwendung einer Legierung in einer solchen Umgebung sollte der Legierung die Fähigkeit erteilt werden, einen stabilen Schutzfilm gleichförmig auszubilden. Dies kann durch Eingabe eines wirksamen Elementes in einer erforderlichen Menge und darüber hinaus gleichmäßig in der Legierung erreicht werden. Im Fall einer kristallinen Legierung ergibt die Zugabe von verschiedenen Legierungselementen in großen Mengen oftmals jedoch eine Vielphasenstruktur, deren Phasen in den chemischen Eigenschaften unterschiedlich sind, wodurch die Realisierung der gewünschten Korrosionsfestigkeit nicht erreicht wird. Tatsächlich ist chemische Heterogenität für Korrosionsfestigkeit ziemlich nachteilig.

Im Gegensatz dazu ist die amorphe Legierung gemäß der Erfindung eine homogene feste Lösung und enthält gleichmäßig verteilte wirksame Elemente, welche einen stabilen Schutzfilm bilden können, in vorgeschriebenen Mengen. Ein stärker und fester homogener Schutzfilm wird daher auf einer solchen amorphen Legierung gebildet, so daß die Legierung ausreichend hohe Korrosionsfähigkeit aufweist.

Im folgenden werden die Gründe angegeben, aus denen die Anteile der einzelnen Komponenten begrenzt werden müssen, wie dies in der Erfindung angegeben ist.

Cr ist ein Element, welches eine amorphe Struktur zusammen mit wenigstens einem der Elemente Ti und Zr bilden kann. Zur Ausbildung einer amorphen Struktur durch Sputtern ist es erforderlich, daß Cr in einer Menge von 30 bis 75 Atom-%, wie dies in Anspruch 1 angegeben ist, enthalten ist. Wenn eine oder mehrere der Elemente Mg, Al, Fe, Co, Ni, Cu, Mo und W, welche durch M wiedergegeben werden, als dritte Elemente zu der Legierung nach Anspruch 1 zugegeben werden, muß der obere Grenzwert des Gehaltes an dem dritten Element auf 20 Atom-%, wie dies in Anspruch 2 angegeben ist, festgelegt werden, da ein Gehalt von größer als 20 Atom-% hiervon es unmöglich macht, eine homogene amorphe Legierung zu bilden. Weiterhin wurde gefunden, daß die Zugabe des dritten Elementes die untere Grenze des Gehaltes an Cr, wobei der Gehalt die Bildung einer amorphen Legierung ermöglicht, von den in Anspruch 1 angegebenen 30 Atom-% auf 20 Atom-% erweitert. Darüber hinaus wird die Korrosionsfestigkeit nicht durch die Zugabe des dritten Elementes beeinträchtigt, sofern der Gehalt des dritten Elementes unterhalb 20 Atom-% bleibt. Ti und Zr können zusammen mit Cr vorliegen und eine amorphe Struktur bilden. Der Gehalt von einem der Elemente Ti und Zr oder die

Gesamtmenge von beiden Elementen Ti und Zr muß gemäß Anspruch 1 25 Atom-% oder mehr betragen, während ein Gehalt oberhalb von 20 Atom-% gemäß Anspruch 2 erforderlich ist. Ti, Zr und Cr sind Elemente, von denen jedes einen Schutzfilm unter Ausbildung von Korrosionsfestigkeit bildet. Die erfindungsgemäße Legierung ist eine amorphe Legierung, welche aus einer Kombination dieser Elemente, welche alle ausgezeichnete Korrosionsfestigkeit besitzen, gebildet wird. Sie kann daher ausreichende Korrosionsfestigkeit in vielen korrodierenden Umgebungen ausbilden, angeführt von schwach oxidierender Salzsäure und einschließlich einer Chlorionen enthaltenden Lösung.

Die Erfindung wird im folgenden anhand der Beispiele beschrieben.

Beispiel 1

Bei jedem Durchlauf wurde als Target eine Ti-Scheibe mit einem Durchmesser von 100 mm und einer Dicke von 6 mm verwendet, welche hierauf 3 bis 9 Stücke von Cr-Stücken mit einem Durchmesser von 20 mm und einer Dicke von 1 mm trug, die in einer gewünschten Kombination ausgewählt waren und auf und längs einem Kreis mit einem Radius von 29 mm von dem Zentrum der Ti-Scheibe angeordnet waren. Unter Verwendung der in Fig. 1 gezeigten Apparatur wurde die Sputter-Ablagerung bei einer Ausgangsleistung von 560 bis 200 W auf einem um die Achse 7 rotierenden und sich um die zentrale Welle 1 drehenden Glassubstrat durchgeführt, während die Sputter-Kammer der Apparatur auf einem Vakuumwert von 26,6 mPa ($2 \cdot 10^{-4}$ Torr) gehalten und Ar mit einer Menge von 5 ml/min eingespeist wurde. Die Zusammensetzungen der wie beschrieben erhaltenen Legierungen wurden in einer Röntgenmikroanalysenapparatur analysiert. Die Ergebnisse der Röntgenanalyse solcher Legierungen ist in Fig. 3 gezeigt. Eine scharfe Spitze als Folge von Kristallen wird beobachtet, wenn der Gehalt von Cr 25 Atom-% oder 77 Atom-% beträgt. Die amorphen Strukturen eigenen Halomuster wurden im Bereich von 30 bis 75 Atom-% beobachtet, was die Bildung der amorphen Strukturen demonstriert.

Beispiel 2

Als Target wurde eine Ti-Scheibe mit einem Durchmesser von 100 mm und einer Dicke von 6 mm verwendet, welche hierauf vier Cr-Stücke mit einem Durchmesser von 20 mm und einer Dicke von 1 mm trug, welche auf und längs einem Kreis mit einem Radius von 29 mm von dem Zentrum der Ti-Scheibe angeordnet waren. Das Target wurde auf der in Fig. 1 gezeigten Apparatur montiert. Während die Sputter-Kammer der Apparatur auf einem Vakuumwert von 26,6 mPa ($2 \cdot 10^{-4}$ Torr) gehalten und Ar mit einer Menge von 5 ml/min eingespeist wurde, wurde die Sputter-Ablagerung bei einer Ausgangsleistung von 440 W auf einem Glassubstrat, welches um die Achse 7 rotierte und sich um die Zentralwelle 1 drehte, durchgeführt. Eine Analyse mittels eines Röntgenmikroanalysegerätes bestätigte, daß die Zusammensetzung der erhaltenen Legierungen bei Ti-30 Atom-% Cr lag. Als Ergebnis einer Röntgenbeugungsanalyse wurde gefunden, daß die Legierung amorph war, wie dies in Fig. 3 gezeigt ist. In Fig. 4 ist eine Polarisationskurve der amorphen Legierung in einer 1 M Lösung von HCl bei 30°C angegeben, zusammen mit derjenigen von metallischem Ti. Das elektro-

motorische Potential von metallischem Ti hatte einen so niedrigen Wert wie etwa $-0,5$ V, während das elektromotorische Potential der amorphen Legierung Ti-30 Atom-% Cr einen so hohen Wert wie etwa $-0,15$ V besaß. Darüber hinaus war die passive Stromdichte signifikant niedriger als diejenige von metallischem Ti in dem Potentialbereich bis hinauf zu etwa $+0,5$ V. Hieraus ist ersichtlich, daß die Korrosionsfestigkeit bzw. Korrosionsbeständigkeit verbessert wurde. Das elektromotorische Potential wurde gegenüber einer gesättigten Kalomelektrode, GKE, gemessen.

Beispiel 3

Als Target wurde eine Ti-Scheibe mit einem Durchmesser von 100 mm und einer Dicke von 6 mm verwendet, welche hierauf acht Cr-Stücke mit einem Durchmesser von 20 mm und einer Dicke von 1 mm trug, die auf und längs einem Kreis mit einem Radius von 29 mm von dem Zentrum der Ti-Scheibe angeordnet waren. Das Target wurde auf die in Fig. 1 gezeigte Apparatur montiert. Während die Sputter-Kammer der Apparatur auf einem Vakuumwert von 26,6 mPa ($2 \cdot 10^{-4}$ Torr) gehalten wurde und Ar mit einer Menge von 5 ml/min eingespeist wurde, wurde die Ablagerung bei einer Ausgangsleistung von 480 W auf einem um die Achse 7 rotierenden und sich um die Zentralwelle 1 drehenden Glassubstrat durchgeführt. Eine Analyse mittels eines Röntgenmikroanalysegerätes bestätigte, daß die Zusammensetzung der erhaltenen Legierung Ti-75 Atom-% Cr entsprach. Als Ergebnis einer Röntgenbeugungsanalyse wurde gefunden, daß die Legierung amorph war, wie dies in Fig. 3 gezeigt ist. Eine Polarisationskurve der amorphen Legierung in einer 1 M Lösung von HCl bei 30°C ist in Fig. 5 dargestellt. Die amorphe Legierung Ti-75 Atom-% Cr war spontan passiv und ihr elektromotorisches Potential betrug $+0,18$ V, d. h. ein noch höherer Wert als derjenige der amorphen Legierung Ti-30 Atom-% Cr, die in Fig. 4 gezeigt ist. Die passive Stromdichte nahe dem Potential der offenen Schaltung betrug 10^{-4} A/m², d. h. lag extrem niedrig. Es wurde daher gefunden, daß die amorphe Legierung Ti-75 Atom-% Cr eine ausgezeichnete Korrosionsfestigkeit zeigt.

Beispiel 4

Als Target wurde eine Ti-Scheibe mit einem Durchmesser von 100 mm und einer Dicke von 6 mm verwendet, welche hierauf fünf Cr-Stücke mit einem Durchmesser von 20 mm und einer Dicke von 1 mm und zwei Cu-Stücke mit einem Durchmesser von 20 mm und einer Dicke von 1 mm trug, die alle auf und längs einem Kreis mit einem Radius von 29 mm von dem Zentrum der Ti-Scheibe angeordnet waren. Das Target wurde auf der in Fig. 1 gezeigten Apparatur montiert. Während die Sputter-Kammer der Apparatur auf einem Vakuumwert von 26,6 mPa ($2 \cdot 10^{-4}$ Torr) gehalten und Ar mit einer Menge von 5 ml/min eingespeist wurde, wurde die Sputterablagerung bei einer Ausgangsleistung von 520 W auf einem um die Achse 7 rotierenden und sich um die Zentralwelle 1 drehenden Glassubstrat durchgeführt. Als Ergebnis einer Röntgenbeugungsanalyse wurde gefunden, daß die erhaltene Legierung amorph war. Eine Analyse in einer Röntgenmikroanalyseapparatur bestätigte, daß die Zusammensetzung der Legierung bei Ti-40 Atom-% Cr-15 Atom-% Cu lag. Eine Polarisationskurve der amorphen Legierung in einer 1 M Lö-

sung von HCl bei 30°C ist in Fig. 6 wiedergegeben. Die amorphe Legierung Ti-40 Atom-% Cr-15 Atom-% Cu war spontan passiv und ihr elektromotorisches Potential betrug etwa $-0,1$ V, was um 0,4 V höher lag, als dasjenige des in Fig. 3 gezeigten metallischen Ti. Es wurde daher gefunden, daß die amorphe Legierung Ti-40 Atom-% Cr-15 Atom-% Cu ausgezeichnete Korrosionsfestigkeit zeigte.

Beispiel 5

Eine Vielzahl von Targets mit einem hierin eingebetteten dritten Element wurden verwendet, angeführt von einem aus einer Ti-Scheibe mit einem Durchmesser von 100 mm und einer Dicke von 6 mm hergestellten Target, welches hierin vier Cr-Stücke mit einem Durchmesser von 20 mm und einer Dicke von 1 mm und zwei Zr-Stücke mit einem Durchmesser von 20 mm und einer Dicke von 1 mm enthielt, welche alle auf und längs einem Kreis mit einem Radius von 29 mm von dem Zentrum der Ti-Scheibe eingebettet waren. Die Targets wurden auf der in Fig. 2 gezeigten Apparatur montiert. Während die Sputter-Kammer der Apparatur auf einem Vakuumwert von 26,6 mPa ($2 \cdot 10^{-4}$ Torr) gehalten und Ar mit einer Menge von 5 ml/min eingespeist wurde, wurde die Sputterablagerung auf einem um die Achse 7 rotierenden und sich um die Zentralwelle 1 drehenden Glassubstrat unter Variierung der Ausgangsleistungen der einzelnen Targets durchgeführt. Als Ergebnis einer Röntgenbeugungsanalyse wurde gefunden, daß die erhaltene Legierung amorph war. Die Zusammensetzungsanalyse der Legierungen mittels eines Röntgenmikroanalysegerätes sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Diese Legierungen waren spontan passiv in einer 1 M Lösung von HCl bei 30°C, und ihre elektromotorischen Potentiale sind in Tabelle 1 gezeigt. Es wurde daher gefunden, daß es hochkorrosionsfeste amorphe Legierungen sind.

Die Tabelle 1 zeigt ebenfalls die Meßergebnisse von metallischem Ti als Vergleichsprobe, ebenso Meßergebnisse der in den Beispielen 1 bis 4 beschriebenen amorphen Legierungen.

Tabelle 1

Vergleich der elektromotorischen Potentiale in 1 M
Lösung von HCl bei 30°C

Legierung (Ziffern geben Atom-% an)	Elektromotorisches Potential (V gegen GKE)	
Metallisches Ti		5
(Vergleichsprobe)	-0,52	10
Ti-30 Cr	-0,15	
Ti-54 Cr	+0,03	
Ti-64 Cr	+0,35	15
Ti-75 Cr	+0,18	
Ti-35 Zr-30 Cr	-0,08	
Ti-51 Zr-32 Cr	+0,02	
Ti-22 Zr-53 Cr	+0,11	
Ti-18 Zr-75 Cr	+0,28	20
Zr-20 Cr-17 Mg	-0,45	
Zr-60 Cr-8 Mg	+0,22	
Zr-32 Cr-15 Mo	+0,05	
Zr-22 Cr-11 W	-0,10	25
Zr-30 Cr-5 Al	-0,38	
Ti-45 Cr-20 Cu	-0,02	
Ti-65 Cr-14 Fe	-0,21	
Ti-50 Cr-6 Co	-0,05	
Ti-20 Cr-18 Ni	-0,16	30
Ti-75 Cr-4 Al	-0,33	
Ti-12 Zr-20 Cr-4 Mg	-0,50	
Ti-30 Zr-42 Cr-8 Al	-0,38	
Zr-15 Ti-30 Cr-20 Fe	+0,11	35
Zr-26 Ti-20 Cr-6 Ni	-0,16	
Zr-8 Ti-60 Cr-12 Cu	+0,28	
Ti-20 Cr-7 Fe-11 Al	-0,50	
Ti-65 Cr-4 Ni-8 Cu	+0,35	
Ti-15 Zr-30 Cr-3 Mg-5 Mo	-0,22	40
Ti-8 Zr-20 Cr-11 Co-9 W	-0,34	

henden Gruppe ausgewähltes Element ist; M wenigstens ein aus der aus Mg, Al, Fe, Co, Ni, Cu, Mo und W bestehenden Gruppe ausgewähltes Element ist; und a, b und c in Atom-% sind:

$a > 20$,
 $20 \leq b \leq 75$,
 $0 < c \leq 20$ und
 $a + b + c = 100$.

Hierzu 5 Seite(n) Zeichnungen

Wie im einzelnen beschrieben wurde, sind amorphe Legierungen gemäß der Erfindung Legierungen, von denen jede unter Verwendung einer Sputtertechnik hergestellt wurde und aus einer Kombination von Elementen mit ausgezeichneter Korrosionsfestigkeit (Ti und/oder Zr, und Cr) besteht. Diese amorphen Legierungen besitzen hohe Korrosionsfestigkeit, so daß sie einen stabilen Schutzfilm ausbilden und spontan passiv selbst in verschiedenen korrodierenden Umgebungen wie schwach oxidierender und hochkorrodierender HCl-Lösung und Lösungen mit einem Gehalt an Chlorionen sind.

Patentansprüche

1. Hochkorrosionsfeste amorphe Legierung, umfassend 30 bis 75 Atom-% Cr, wobei der Rest im wesentlichen ein Element, ausgewählt aus der aus Ti und Zr bestehenden Gruppe ist.

2. Hochkorrosionsfeste amorphe Legierung der folgenden Formel:



worin X wenigstens ein aus der aus Ti und Zr beste-

— Leerseite —

FIG.

1

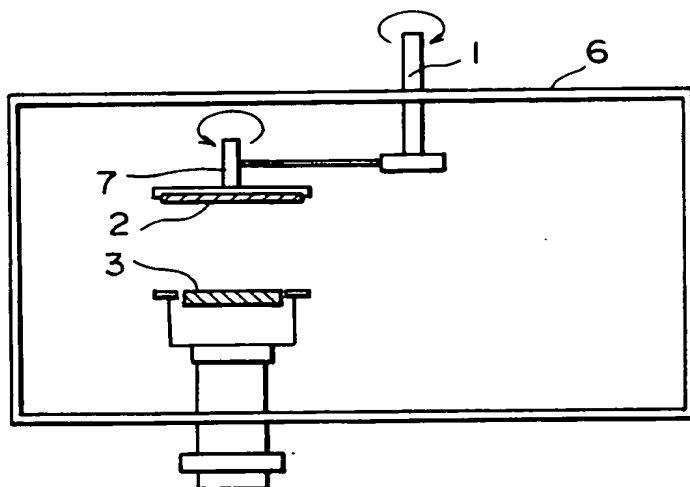


FIG.

2

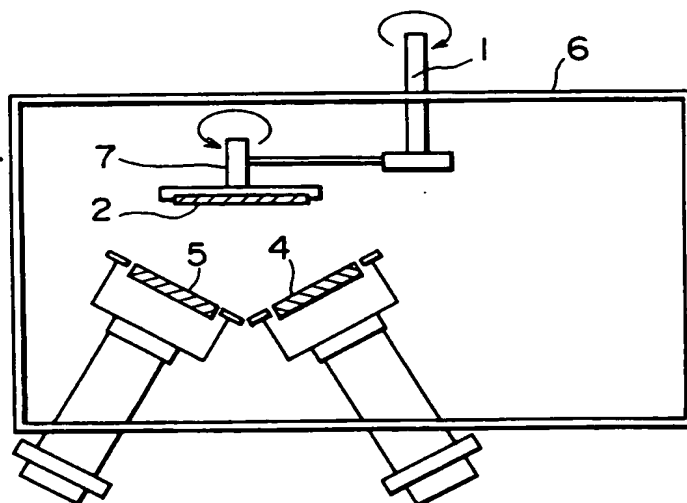


FIG. 3

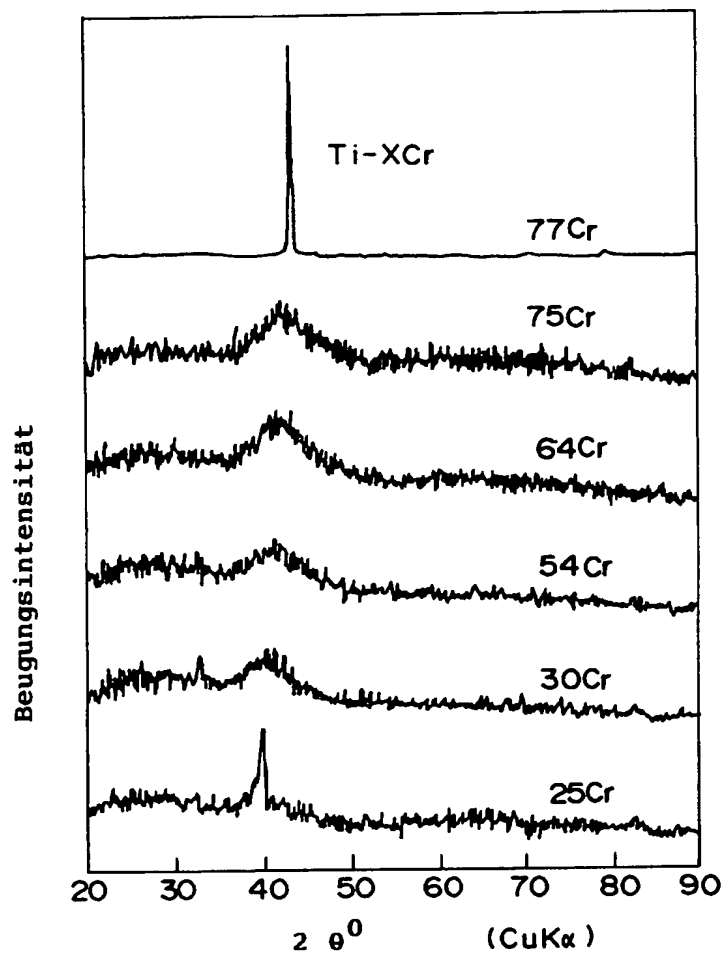


FIG.

4

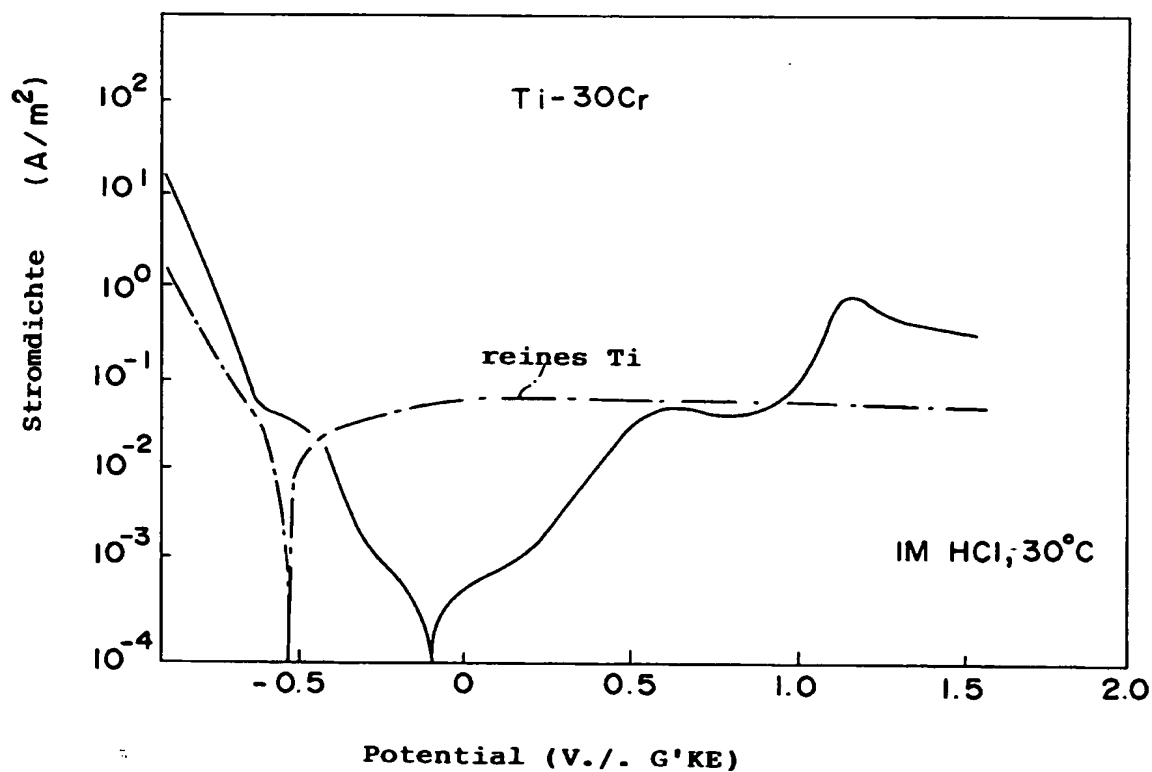


FIG. 5

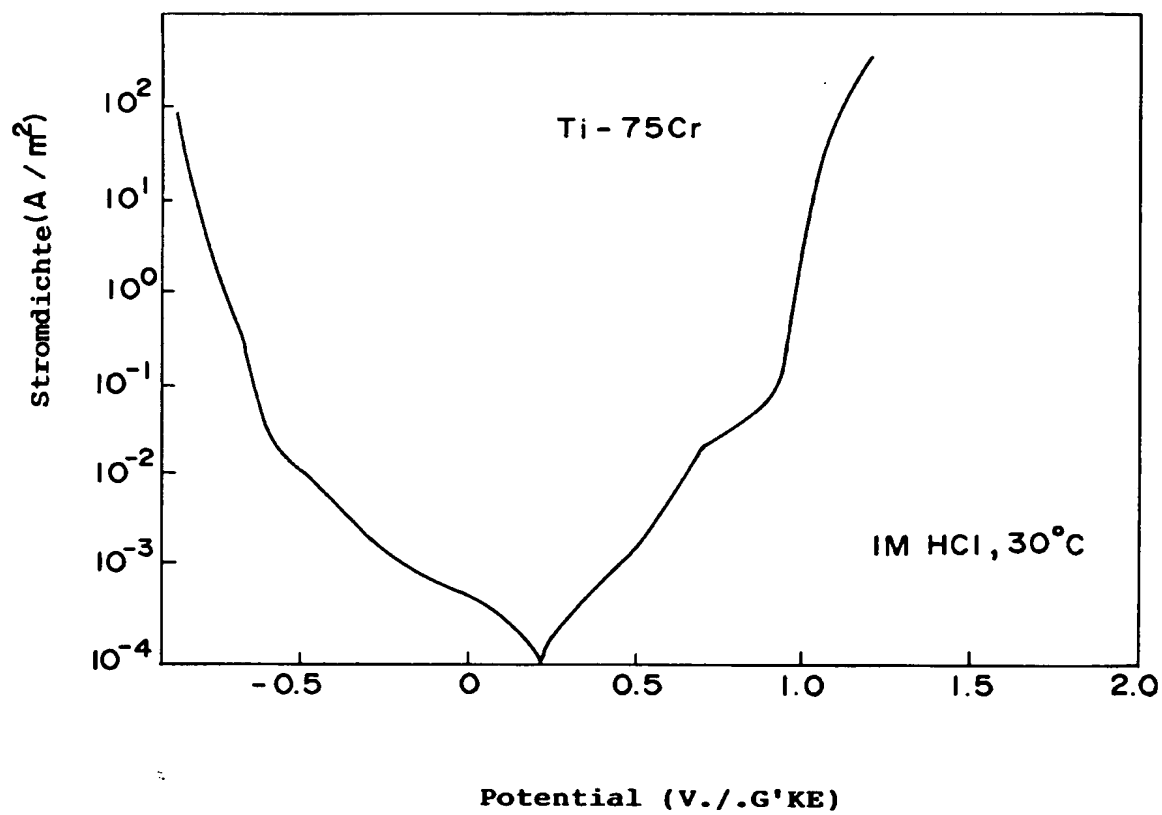


FIG. 6

